Herrn Prof. M. v. Smoluchowski ergebenst

Th. Svedberg. Überreicht vom Verfasser.



Physikalische Zeitschrift. 14. Jahrgang. 1913. Seite 22—26.

Über den Nachweis von spontanen Konzentrationsschwankungen in Lösungen und Gasen.

Von Th. Svedberg.

Wenn wir in einer Lösung vom Volumen v_1, die sich bei konstanter Temperatur befindet, ein kleines Teilvolumen v_2 in Betracht ziehen, so fordert die rein energetische Betrachtungsweise, daß die Konzentration der gelösten Substanz innerhalb v_2 völlig unabhängig von der Zeit sei. Die molekularkinetische Theorie fordert etwas ganz anderes. Wenn die gelöste Substanz wirklich aus diskreten Teilchen, Molekülen, aufgebaut ist, die in unaufhörlicher Bewegung begriffen sind, so folgt daraus mit Notwendigkeit, daß innerhalb des Teilvolumens v_2 bald mehr bald weniger Moleküle sich befinden. Die Konzentration der gelösten Substanz in v_2 kann also nicht unabhängig von der Zeit sein; es müssen innerhalb v_2 spontane zeitliche Konzentrationsschwankungen auftreten. Ganz dasselbe gilt natürlich auch für ein Gas. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß n Moleküle sich innerhalb v_2 befinden, ist, wie v. Smoluchowski gezeigt hat[1]), gleich $\frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}$, wenn ν die mittlere Molekülzahl in v_2 bedeutet. Die relative mittlere Abweichung vom Mittel ν ist folglich gleich $\sqrt{\frac{1}{\nu}}$.

Als ich im Frühjahr 1910 mit dem Studium der spontanen Konzentrationsschwankungen in kolloiden Lösungen beschäftigt war[2]), bekam ich einen sehr lebhaften Eindruck davon, in welch schlagender Weise die atomistische Struktur der Materie und die Molekularbewegung durch den experimentellen Nachweis von spontanen Konzentrationsschwankungen in kristalloiden Lösungen und Gasen zu demonstrieren wäre. Ist ein derartiger Nachweis auch möglich? Ich überlegte die Frage in verschiedener Richtung und kam zu dem Resultate, daß es wenigstens unter Benutzung von radioaktiven Substanzen nicht hoffnungslos erscheint. Da

1) Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 626. Ann. d. Phys. [4] **25**, 205, 1908.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 547, 1910; vgl. auch Svedberg u. Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 145, 1911, und Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

die einzelnen radioaktiven Atome nur im Moment des Zerfalls nachweisbar sind, so ist die Sache nicht so einfach wie bei kolloiden Lösungen. Wir sind nicht imstande, die Momentanwerte der totalen Anzahl radioaktiver Moleküle innerhalb v_2 direkt zu bestimmen. Folgender indirekter Weg scheint jedoch gangbar zu sein. Gesetzt, man habe ein Gefäß, das ein wenig Radium-, Thorium- oder Aktiniumemanation enthält. Ein kleiner Teil der über der flüssigen Phase stehenden Gasphase wird abgetrennt, und die darin enthaltenen Moleküle der Emanation und der Zerfallsprodukte derselben gezählt. Um sämtliche dieser Moleküle zu registrieren, müßte eigentlich das abgetrennte Volumen unendlich lange Zeit beobachtet werden, doch würden für Radium 100 Jahre (oder, wenn man die langsam zerfallenden Produkte vernachlässigt, 1 Monat), für Thorium 100 Stunden, und für Aktinium 250 Minuten genügen. Dann wird wieder ein gleich großes Gasvolumen abgetrennt und beobachtet, dann wieder eins usw., bis in dieser Weise einige Hunderte von „Momentanwerten" erhalten sind. Es ist einleuchtend, daß eine derartige Arbeit mit ziemlich großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, und auch in dem Falle, daß man mit Aktinium arbeitet (was in anderer Hinsicht ungeeignet ist), eine lange Zeit in Anspruch nimmt. Zur Zeit, als ich diese Aufgabe in Angriff nahm, war außerdem keine für diese Zwecke verwendbare automatische Anordnung für die Registrierung von zerfallenden radioaktiven Atomen bekannt. Jetzt ist dank den bewunderungswürdigen Arbeiten Rutherfords die elektrische Registriermethode so vervollkommnet, daß dieselbe auch für den hier behandelten Fall verwendbar scheint. Ich habe auch eine der oben skizzierten analoge Untersuchung geplant und mit der Zusammensetzung der Versuchsanordnung begonnen.

v. Smoluchowski hat vor kurzem vorgeschlagen[1]), daß man nicht die zeitliche, sondern die räumliche Schwankung der Konzentration in einem radioaktiven Gase untersuchen sollte, und zwar so, daß man die totale Anzahl radioaktiver Atome innerhalb der verschiedenen gleich großen Volumteile des Gases bei einem gewissen Zeitpunkte bestimmte. Vom theoretischen Standpunkte aus gesehen ist ja nichts dagegen zu sagen, ebensowenig wie gegen die obige von mir vor langem ersonnene Methode; die experimentellen Schwierigkeiten sind aber in dem v. Smoluchowskischen Falle noch viel größer. Gesetzt, man habe eine gewisse Menge Aktiniumemanation. Dieselbe soll sehr schnell in einige Hunderte gleich große Volumina geteilt werden, und die totale α-Strahlung dieser Volumina unmittelbar und gleichzeitig registriert werden. Dazu sind also erstens einige Hunderte von Registrierapparaten erforderlich, die ein nicht unbedeutendes Kapital repräsentieren, zweitens müßte die Teilung der Emanation so vor sich gehen, daß die totale α-Strahlung unmittelbar registriert werden könnte, was kaum ausführbar sein dürfte.

Die von der molekularkinetischen Theorie geforderten spontanen Konzentrationsschwankungen in radioaktiven Lösungen und Gasen können jedoch in viel einfacherer, wenn auch nicht in so direkter Weise, nachgewiesen und gemessen werden. Die von einem Teilvolumen einer größeren Lösungs- oder Gasmasse ausgesandte α-Strahlung muß nämlich, wenn die radioaktive Substanz aus hin und her sich bewegenden diskreten Teilchen zusammengesetzt ist, größere Schwankungen aufweisen als ein festes radioaktives Präparat. Dies schien mir beim Anfang meiner diesbezüglichen Versuche ziemlich selbstverständlich, und die Experimente bestätigten meine Vermutung. Da die Schwankung in der α-Strahlung eines festen radioaktiven Präparats, die eine Folge des unregelmäßigen Zerfalls der radioaktiven Atome ist, von der Molekularbewegung ganz unabhängig ist, so folgerte ich, daß die relative mittlere Abweichung vom Mittel in der Anzahl der in dem Zeitintervall τ innerhalb v_2 zerfallenden Atome ν sich aus der entsprechenden Abweichung infolge des radioaktiven Zerfalls $\sqrt{\frac{1}{\nu}}$[1]) und der Molekularbewegung $\sqrt{\frac{1}{\nu}}$ zu $\sqrt{\frac{2}{\nu}}$ zusammensetzte[2]). Auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während der Zeit τ n Atome innerhalb v_2 zerfallen, konnte ich unter dieser Voraussetzung ableiten. Die Resultate der bisher mit Poloniumlösung und Radiumemanation angestellten Versuche stimmen mit diesen Formeln gut überein[3]). Das von mir zusammengebrachte experimentelle Material scheint mir recht beweiskräftig zu sein, denn es umfaßt jetzt mehr als 40 Registrierungen, die unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommen sind. Ich bin noch damit beschäftigt, Vervollkommnungen in der Apparatur anzubringen, um die Versuchsfehler herabzudrücken,

1) Diese Zeitschr. 13, 1075, 1912.

1) E. v. Schweidler, Prem. Congrès int. pour l'Étude de la Radiologie et de l'Ionisation Liège 1905.
2) Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad., Stockholm, B. 4, Nr. 22, 1911.
3) Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad., Stockholm, B. 4, Nr. 22, 1911, u. Nr. 25, 1912; Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

es scheint mir jedoch schon jetzt unzweideutig nachgewiesen, daß die von einem Teilvolumen einer radioaktiven Lösung oder eines radioaktiven Gases emittierte α-Strahlung den von mir formulierten Gesetzen gehorcht.

Wie steht es mit der theoretischen Begründung dieser Gesetze? Darüber habe ich sehr verschiedenartige Urteile gehört: teils daß es selbstverständlich ist, daß die mittlere Abweichung für eine Lösung $\sqrt{2}$ mal größer als für ein festes Präparat sein muß, teils daß diese Abweichung von derjenigen eines festen Präparats nicht verschieden sein kann. Vor kurzem hat v. Smoluchowski, unterstützt von Langevin, in dieser Zeitschrift die Behauptung ausgesprochen, daß die letztere Ansicht die richtige sei[1]). Wenn ich hinzufüge, daß H. A. Lorentz mir gegenüber gesprächsweise ganz dieselbe Ansicht geltend gemacht hat, so wird man wohl geneigt sein, zuzugeben, daß es sich in der Tat so verhalten muß. Unter diesem Umstande würde folgende sehr eigentümliche Situation entstehen. Ich habe auf Grund molekularkinetischer Überlegungen eine Erscheinung vorhergesagt und die Gesetze derselben abgeleitet. Es ist mir gelungen, die neue Erscheinung experimentell nachzuweisen und quantitativ zu studieren. Die experimentellen Werte stimmen mit den theoretischen gut überein. Dann wird von autoritativster Seite nachgewiesen, daß die Theorie der Erscheinung falsch ist, und daß dieselbe überhaupt nicht existieren kann. Eine Erklärung meiner Versuchsresultate wird nicht gegeben, und scheint überhaupt nicht gegeben werden zu können.

Vielleicht gibt es aber eine andere Möglichkeit. Die Geschichte der Wahrscheinlichkeitsrechnung lehrt uns, wie oft die Erscheinungen auch von den hervorragendsten Autoren physikalisch falsch aufgefaßt werden. Möglicherweise liegt hier ein derartiger Fall vor. Folgende Überlegung möge als ein Beitrag zum richtigen Verständnis der von einer radioaktiven Lösung oder einem radioaktiven Gase emittierten α-Strahlung dienen.

Stellen wir uns eine solidifizierte radioaktive Lösung vom Volumen v_1, also ein festes radioaktives Präparat vor. Die darin enthaltenen radioaktiven Atome zerfallen in der Weise, daß der Zeitpunkt des Zerfalls jedes einzelnen Atoms von demjenigen der übrigen und von allen äußeren Umständen völlig unabhängig ist. Der Zerfallsmoment jedes Atoms kann also als prädestiniert angesehen werden. Werden die Zerfallsmomente als Punkte auf der Zeitlinie markiert, so entsteht eine unregelmäßige Reihe in der Weise, daß die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall von n Atomen innerhalb eines gewissen Zeitintervalls gleich $\frac{e^{-\nu_1}\nu_1^n}{n!}$ ist, wenn ν_1 die mittlere Anzahl bedeutet[1]). Es gibt also eine ganz bestimmte Anzahl Atome, die während der Zeit $\tau_1 - \tau_2$ zerfallen. Dieselben sind nicht regelmäßig im Präparat verteilt, sondern so, daß die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen von n derartigen Atomen in einem Teilvolumen v_2 gleich $\frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}$ ist. Ebenso groß ist auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß innerhalb eines Zeitintervalls von der Größe $\tau_1 - \tau_2 = \tau$ im Volumen v_2 n Atome zerfallen. Die Werte a_1, a_2, a_3 .... mögen die Anzahl der in konsekutiven Intervallen τ zerfallenden Atome bezeichnen. Ganz dieselbe Zahlenreihe a_1, a_2, a_3 .... kann folgenderweise erhalten werden. Man denke sich eine Reihe fester radioaktiver Präparate jedes vom Volumen v_1, in denen während einer Zeit von der Größe τ immer die gleiche Anzahl Atome zerfallen, und zwar beim ersten innerhalb v_2 immer 0, beim zweiten 1, beim dritten 2 usw. Gegen die Existenz eines solchen Systems dürften keine prinzipiellen Bedenken erhoben werden können. Man registriert die zerfallenden Atome, so daß für jedes τ nur ein Präparat berücksichtigt wird, und zwar dasjenige, dessen Nummer mit der Anzahl Atome identisch ist, die während der in Frage stehenden Zeit im Volumen v_2 des ursprünglichen festen Präparats zerfallen. Die mit Hilfe dieses Systems erhaltene Registrierung ist mit derjenigen des festen Präparats identisch, und die solidifizierte Lösung kann also durch dieses System ersetzt werden. Jetzt wird die Solidifikation der Präparate 1, 2, 3 .... (sowie des ursprünglichen festen Präparats) aufgehoben, so daß dieselben nunmehr ein System von radioaktiven Lösungen darstellen. Jede der Lösungen 1, 2, 3 .... besitzt fortwährend die Eigenschaft, daß in gleichen Zeiten in Summa gleichviel Atome zerfallen, infolge der Molekularbewegung werden aber innerhalb v_2 Schwankungen in der Anzahl der während der Zeit τ zerfallenden Atome auftreten. Die normale radioaktive Lösung ist durch dieses System ersetzt. Führen wir nun mit demselben eine ähnliche Registrierung aus wie vor der Aufhebung der Solidifikation. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen der Zahl n innerhalb der von der Lösung Nr. m erzeugte Zahlenreihe ist $\frac{e^{-m}m^n}{n!}$. Der Beitrag, der diese Lösung

1) Diese Zeitschr. **13**, 1074—1075, 1912.

1) Die „Halbierungszeit" der in Frage stehenden radioaktiven Substanz wird groß im Vergleich zu dem gewählten Zeitintervall angenommen.

zur totalen Wahrscheinlichkeit W_n des Systems liefert, ist gleich $\frac{e^{-m} m^n}{n!}$ multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit für die „Tätigkeit" dieser Lösung Nr. m im ganzen System, die gleich $\frac{e^{-\nu} \nu^m}{m!}$ ist. Man bekommt also

$$W_n = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-m} m^n}{n!} \cdot \frac{e^{-\nu} \nu^m}{m!},$$

oder nach einer Reihe von Transformationen

$$W_n = \frac{e^{\frac{\nu}{e} - \nu}}{n!} \sum_{m=0}^{n} \frac{A_m}{m!} \left(\frac{\nu}{e}\right)^m,$$

wo

$$A_m = m^n - \frac{m}{1!}(m-1)^n + \frac{m(m-1)}{2!}(m-2)^n - \frac{m(m-1)(m-2)}{3!}(m-3)^n + \cdots.$$

Daraus ergibt sich die relative mittlere Abweichung zu

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{2}{\nu}}.$$

Wenn nun diese Gesetze, wie die obengenannten Autoren behaupten, für den Atomzerfall (oder der α-Strahlung) einer radioaktiven Lösung oder einem radioaktiven Gase nicht gelten können, so muß in der obigen Überlegung irgendein Fehler stecken. Man wird mir vielleicht den Vorwurf machen, daß die Ersetzung der „normalen" Lösung durch ein System von Lösungen mit „regelmäßigem Atomzerfall" nicht gestattet ist. Ich weiß nicht, ob eine sichere Entscheidung in bezug darauf zu erbringen wäre, es scheint mir jedoch, daß diese Vereinfachung, die ja nur formaler Natur ist, ebenso legitim sein kann, wie viele analoge Kunstgriffe der mathematischen Physik.

Ist zurzeit die Möglichkeit vorhanden, spontane Konzentrationsschwankungen auch bei anderen Stoffen als den radioaktiven nachzuweisen? Um diese Frage zu beantworten, habe ich seit 1910 mehrere Versuche ausgeführt. Da die Resultate derselben bisher nur in Form von Vorträgen veröffentlicht worden sind, so wird es vielleicht von Nutzen sein, hier einen kurzen Bericht darüber zu erstatten. Oktober 1910 registrierte ich photographisch die eventuellen zeitlichen Schwankungen in der Lichtabsorption eines kleinen Teilvolumens einer Pikrinsäurelösung von der Konzentration $1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und zwar mit negativem Resultat. Kurz darnach versuchte ich Schwankungen in der von 40 μ^3 einer $1 \cdot 10^{-8}$ normalen Fluoreszinlösung emittierten Lichtes unter Verwendung des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskops in verschiedener Weise festzustellen, jedoch ohne Erfolg. Da es mit Schwierigkeiten verbunden ist, eine absolute Dunkelfeldbeleuchtung zu erreichen, die Empfindlichkeit des Auges für die in Frage stehende Erscheinung jedoch davon in hohem Grade abhängig ist, so benutzte ich später (1911—1912) eine andere Versuchsanordnung. Das Licht einer Quarzglasquecksilberlampe (220 Volt, 3,5 Ampere) wurde mit Hilfe einer Quarzlinse parallel gemacht, passierte dann ein *U-V*-Filter von Zeiß, und wurde schließlich durch einen aus Bergkristall hergestellten Paraboloidkondensor von Zeiß in die fluoreszierende Lösung hineingeworfen. Dieselbe befand sich in dünner Schicht (4 μ) zwischen zwei Platten aus geschmolzenem Quarz (Objektkammer für Dunkelfeldbeleuchtung von Zeiß), und konnte durch ein Mikroskop (Apochromatspezialobjektiv 3 mm Zeiß und Kompensationsokular Nr. 18) beobachtet werden. Der Paraboloidkondensor gibt schon an und für sich eine ziemlich gute Dunkelfeldbeleuchtung, und da in diesem Falle das sichtbare Licht durch das *U-V*-Filter fast vollständig unterdrückt ist, so erscheint das Gesichtsfeld des Mikroskops, wenn als Präparat eine nicht fluoreszierende Substanz, wie Wasser, benutzt wird, auch für gut ausgeruhte Augen vollkommen dunkel[1]). Es wurden mehrere Versuchsreihen mit Lösungen von Fluoreszin in Wasser und Rhodamin in Äthylalkohol gemacht. Bei Fluoreszin war eine Lichtwirkung in $5 \cdot 10^{-7}$ normaler Lösung, bei Rhodamin in $1 \cdot 10^{-7}$ normaler Lösung noch eben sichtbar. Bei der Verdünnung $1 \cdot 10^{-7}$ sollte auf 1 μ^3 im Mittel 60 Moleküle sich befinden. Da bei meiner Versuchsanordnung 1 μ^3 im Präparat 0,75 qmm im Gesichtsfeld des Mikroskops entspricht, so scheint es, daß wir hier imstande sind, die Wirkung von nur 60 Molekülen zu beobachten, und da die mittlere Schwankung dabei etwa 13 Proz. beträgt, so müßten auch deutlich sichtbare spontane Konzentrationsschwankungen auftreten. Davon war aber trotz wiederholter sorgfältiger Beobachtung nichts zu sehen. Zweierlei Erklärungen sind denkbar. Es ist möglich, daß wir bei dem obigen Versuch nicht die Lichtwirkung von 60 Rhodaminmolekülen beobachten, sondern nur diejenige der viel größeren Anzahl, die infolge der Dauerhaftigkeit der Lichteindrücke auf die Netzhaut des Auges bei kontinuierlicher

1) Die Apparatur war so angeordnet, daß in dem vollständig verdunkelten Beobachtungszimmer nur das Mikroskop aufgestellt war. Das ultraviolette Licht gelangte durch ein in der Wand gebohrtes Loch zum Präparat.

Beobachtung auf einmal wahrgenommen werden können. Die Erklärung kann auch in der von den neueren optischen Theorien angedeuteten diskontinuierlichen Emission des Lichtes gesucht werden. Wenn jedes Rhodaminmolekül sein Fluoreszenzlicht quantenhaft, d. h. in Form von kleinen Lichtblitzen aussendet und die Moleküle sich rasch bewegen, so ist es nicht mehr die kleinste sichtbare Molekülzahl, sondern die entsprechende Zahl der Lichtblitze, welche für die Schwankung im Fluoreszenzlicht maßgebend ist, und diese Zahl dürfte viel größer als 60 sein. So ergibt sich in diesem Falle die Nichtbeobachtbarkeit von Schwankungen als eine Konsequenz der Lichtquantenhypothese. Durch Herabsetzung der Geschwindigkeit der Molekularbewegung wäre es vielleicht möglich zu bewirken, daß die Anzahl der von einem Molekül an einem gewissen Punkte ausgesandten Lichtquanten hinreichend groß wäre, um in dem Auge des Beobachters einen Lichteindruck zu verursachen, in diesem Falle würden aber die Schwankungen in so langsamem Tempo auftreten, daß es fraglich ist, ob dieselben wahrgenommen werden könnten. Ich habe durch Vergrößerung der Viskosität des Lösungsmittels versucht, die Bewegung der Rhodaminmoleküle zu verlangsamen. Die benutzten viskosen Lösungsmittel: Glyzerin, Traubenzucker- und Rohrzuckerlösung, untergekühlter geschmolzener Rohrzucker und Gelatine, fluoreszierten so stark, daß sie die Wirkung des Rhodamins verdeckten. Stark gekühlter Äthylalkohol wäre vielleicht besser, ich habe diese Möglichkeit jedoch nicht geprüft. Man könnte auch die Molekularbewegung durch sehr energische Kühlung (flüssiger Wasserstoff oder Helium) direkt verlangsamen, es scheint mir aber zweifelhaft, ob es gelingen würde, eine lösliche Substanz aufzufinden, die bei dieser Temperatur hinreichend stark fluoresziert.

Wenn es auch nicht gelingt, die Schwankung im Fluoreszenzlicht direkt zu sehen, so könnte man vielleicht durch sehr lange dauernde Beobachtung einige der sicherlich bisweilen zufällig auftretenden, aber sehr seltenen großen Anhäufungen von Lichtblitzen entdecken, ja möglicherweise sogar deren Häufigkeit bestimmen. Dieses Prinzip läßt sich natürlich auf die Beobachtung jeder anderen Eigenschaft ausdehnen. Gesetzt, man habe eine Lösung eines Stoffes vom Molekulargewicht 1000. Ein Molekül dieses Stoffes wiegt $\frac{1}{6} \cdot 10^{-20}$ g. Setzen wir die kleinste mit einer hochempfindlichen Mikrowage beobachtbare Masse zu 10^{-9} g, so repräsentiert dies in unserem Falle $6 \cdot 10^{11}$ Moleküle. Teilen wir die Lösung z. B. durch Abtropfen in kleine Volumina, die im Mittel diese Anzahl Moleküle der gelösten Substanz enthalten, so ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von doppelt so vielen Molekülen in einem Tropfen gleich $\frac{e^{-6 \cdot 10^{11}} (6 \cdot 10^{11})^{12 \cdot 10^{11}}}{12 \cdot 10^{11}!}$ oder etwa $10^{-10^{11}}$. Ist der Schwellenwert für die Beobachtbarkeit einer Eigenschaft 1000 Moleküle, so ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der doppelten Anzahl etwa 10^{-170}. Auch in diesem letzteren relativ günstigen Falle würde es also wahrscheinlich eine ungeheure Zeit dauern, bis eine beobachtbare Veränderung in der Molekülzahl auftrete.

Es scheint also, daß es bei dem jetzigen Stand der experimentellen Forschung kaum möglich ist, spontane Konzentrationsschwankungen in anderen als radioaktiven Lösungen oder Gasen nachzuweisen.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, November 1912.

(Eingegangen 16. November 1912.)